

40/34/7 (Item 7 from file: 350)
DIALOG(R)File 350:Derwent WPIX
(c) 2000 Derwent Info Ltd. All rts. reserv.
004189358

WPI Acc No: 1985-016238/198503

Continuously regulating ***viscous*** polymer soln. - by mixing regulated and non-regulated syrups, ***flash*** ***evapn***, etc.

Patent Assignee: SUMITOMO CHEM CO LTD (SUMO)

Number of Countries: 001 Number of Patents: 002

Patent Family:

Patent No	Kind	Date	Applicat No	Kind	Date	Week
JP 59213711	A	19841203	JP 8387154	A	19830517	198503 B
JP 89019682	B	19890412				198918

Priority Applications (No Type Date): JP 8387154 A 19830517

Patent Details:

Patent No	Kind	Lan	Pg	Main IPC	Filing Notes
JP 59213711	A		9		

Abstract (Basic): JP 59213711 A

Process comprises (a) mixing unregulated syrup with regulated syrup continuously at a wt. ratio of 1:1 - 200 (unregulated syrup: regulated syrup) under 1-20 atm. maintaining liq. condition to obtain mixed syrup at 1-70 deg.C; (b) ***flash***-***evaporating*** the mixed syrup continuously under 1 - 200 Torr to degasify, to cool and so concentrate the mixed syrup and to obtain regulated syrup at 0 - 50 deg.C; and (c) supplying a part of the regulated syrup to the mixing zone and supplying the residual syrup to following treatment zone.

Pref. the syrup is MMA syrup at 90 - 200 deg. C, obtd. by Polymerising raw soln. consisting of 1-0 - 80 wt.% MMA monomer or its mixt. with comonomer and 0 - 20 wt.% rubber polymer partially and continuously in the presence of radical polymerisation initiator. Polymer content of the syrup is 5-40 wt.% and viscosity of the syrup is 0.5 - 500 poise at 25 deg.C.

USE/ADVANTAGE - Regulated syrup is produced stably and continuously without causing adherence of polymer to the appts. or deterioration of the syrup.

.0/0

Derwent Class: A14

International Patent Class (Additional): C08F-002/02; ***C08F-006/14***;
C08F-020/14; C08F-291/02

⑩ 日本国特許庁 (JP)

⑪ 特許出願公開

⑫ 公開特許公報 (A)

昭59-213711

⑬ Int. Cl.³

C 08 F 20/14

2/02

291/02

識別記号

庁内整理番号

7102-4 J

7167-4 J

⑭ 公開 昭和59年(1984)12月3日

発明の数 1

審査請求 未請求

(全 9 頁)

⑮ シロップの連続調整方法

⑯ 特 願 昭58-87154

⑰ 出 願 昭58(1983)5月17日

⑱ 発 明 者 加藤安之

新居浜市惣開町5番1号住友化学工業株式会社内

⑲ 発 明 者 湯山正宏

新居浜市惣開町5番1号住友化学工業株式会社内

⑳ 発 明 者 森谷雅彦

新居浜市惣開町5番1号住友化学工業株式会社内

㉑ 発 明 者 桜本朗

新居浜市惣開町5番1号住友化学工業株式会社内

㉒ 発 明 者 松浦秀昭

新居浜市惣開町5番1号住友化学工業株式会社内

㉓ 発 明 者 浦野俊也

新居浜市惣開町5番1号住友化学工業株式会社内

㉔ 出 願 人 住友化学工業株式会社

大阪市東区北浜5丁目15番地

㉕ 代 理 人 弁理士 諸石光熙 外1名

明 細 書

1. 発明の名称

シロップの連続調整方法

2. 特許請求の範囲

(1) 粘性重合体溶液(以下シロップと称する)

を後続する処理工程に適する様に調整するに当り未調整シロップと調整済みシロップを1:1~200の重量比で圧力1~20気圧のもとで液相状態を維持して連続的に混合して、温度1~70℃の混合シロップとなし、該混合シロップを圧力1~200 Torrの条件下で連続してフラッシュ蒸発させ、脱気、冷却、要すれば濃縮をして温度0~50℃の調整済みシロップとなし、この調整済みのシロップを上記の混合シロップに用い残部を後続する処理工程に供することを特徴とするシロップの連続調整方法。

(2) シロップがメチルメタクリレートを主成分とする単量体100~80重量%とゴム状重

合体0~20重量%からなる原料液(但し、両者は合計100重量%とする)を部分的に重合してなるメチルメタクリレート系シロップである特許請求の範囲第(1)項に記載の方法。

(3) シロップの重合体含有率が5~40重量%であり、かつ、25℃における粘度が0.5~500ポイズである特許請求の範囲第(1)項に記載の方法。

(4) 未調整シロップがメチルメタクリレートを主成分とする単量体100~80重量%とゴム状重合体0~20重量%からなる原料液をラジカル重合開始剤の存在下に連続的に重合して得られる90~200℃の温度条件下にあるメチルメタクリレート系シロップである特許請求の範囲第(1)項に記載の方法。

8. 発明の詳細な説明

本発明は粘性重合体溶液(以下シロップと称する)を後続する処理工程での使用に適するよう脱気冷却濃縮などの調整する方法に関する。

更に詳しくは、本発明はメチルメタクリレート系シロップ等の未調整シロップと、循環使用される調整済みシロップとを一定割合で混合区域で連続的に混合するし、温度および圧力を規定の条件下に調節した混合シロップを内部が減圧下にあるフラッシュ蒸発区域内に放出して脱気冷却し、要すれば濃縮して調整済みシロップとなし、一部を混合シロップとして再使用し、残部を後続の処理工程へ送り出すことにより、重合体の付着閉塞やシロップの変質を起すことなく長時間安定して均質な調整シロップを得るシロップの連続調整方法に関する。

ビスコース組成物、メチルメタクリレート系シロップなどの粘性重合体溶液（以下シロップと総称する）から紡糸、製膜あるいは製板する方法は公知である。これらのシロップは紡糸、製膜あるいは製板などの処理工程に供するに先立って脱気、脱泡、冷却、濃縮あるいは各種添加剤の添加などの調整操作が必

る溶存気体である。しかしながら、シロップの注型重合においては添加された重合開始剤の分解によって発生する窒素、二酸化炭素などの気体が上記の混和気体および溶存気体に付加されることになるので、製板時の発泡すなわち重合発泡を防止するためにはより高度の脱気が要求される。すなわち、シロップ中に存在する混和気体や溶存気体を除去しないと加熱重合中に気泡が固定されたり、溶存気体の溶解度が低下して発泡する現象があるため脱気してこれを防止するわけであるが、この脱気が極めて高度に行なわれないと、上述の重合開始剤の分解により発生する気体が樹脂板中に全量溶解するに十分な溶解度の余力が確保できず、やはり発泡を生ずるに到るのである。

混入気体および／または溶存気体の除去方法としては、シロップを容器内に静置して真空脱気する回分式、あるいはシロップを薄膜として壁面上を流下させながら連続的に真空

要である。シロップ中の空気または他のガスを除去しないと、紡糸に当ってフィラメントが破れたり、フィルム of 鋳造やシートの注型重合に当っては、その中に気泡や気孔を生じて製品の外観や物性を著しく損なう問題が発生する。従って、例えばメチルメタクリレート系シロップの製造は、通常、メチルメタクリレート系シロップに重合開始剤その他の必要な添加剤が加えられると共に、その中に含まれている溶存空気を除去するため減圧下で脱気された後、ガasketでシールされた二枚のガラス板の間に注入して加熱下に重合させて製板する回分式のセルキャスト法、あるいは両端を二本のガasketでシールされた二つの連続した移動バンド間に注入して加熱下に連続重合させて製板する連続キャスト法により行われている。空気または他の気体の存在形態は通常は二種類に大別され、一つはシロップ中に気泡となって混入している混和気体であり、他はシロップ中に溶解してい

脱気する濡壁式などの方法が公知であるが、前者は脱気に長時間を要し、多量のシロップの処理に適さないため、後者が好んで行われ種々の改良方法が提案されている。

特公昭85-8557号公報には粘性液体（シロップ）の薄膜を減圧状態に置くことによって脱気するに際して、溶剤を分離する前後の液体の温度差をほぼ一定に保つように液体の真空層に対する対接圧力並に温度を調整して液体を沸騰せしめ、且液体の飛沫と接触すべき装置の表面を常に液体の流動フィルムで被覆するようにフィルムを流すことによって膨化又はスキン形成を防止する粘性液体より混和又は溶解あるいは混和並に溶解された空気又はガスを除去する方法が開示されている。この方法は流下するフィルムに沸騰する程度の高度の真空を与えて脱気を完全にし、かつ、真空室の全湿潤部分をフィルムの連続流によって洗って沸騰する溶液が該室の乾燥部分に飛散することを防止せんとするもので

あるが、処理される粘性液体の粘度が高い場合には脱気が不十分になり易く、また流動フィルムを形成させるための両舌片間から出る液体は著量の飛沫を形成して泡立つため上方の舌片の乾燥部分に飛沫または泡立ちが到達することは避けられず、スキンを形成して長時間連続使用するとスキンが落下したり、舌片間隙を閉塞させて連続したフィルムの形成を阻害する欠点を有している。

また、特開昭58-118882号公報には重合可能なシラップ(シロップ)を注入器より注入し、該注入器と陣笠状濡壁との間隙を経て、前記陣笠状濡壁上に膜流として流下させ、真空脱気により前記シラップ中の気泡或いは溶存気体又は気泡及び溶存気体を除去する脱泡シラップの製造法が開示されている。この方法は気泡が注入器と陣笠状濡壁との円周状間隙を通りこの濡壁の上端に注入されたとき破泡され、次いでシロップが陣笠状濡壁に沿って膜流として流下する間に残っていた

気泡および溶存気体が除去されるようにして脱泡効率を向上せしめるものであるが、円周状間隙の調節により破泡効果は調節できても、濡壁上に所望の膜厚の膜流を形成させることは必ずしも容易ではなく、シロップの粘度が高い場合には膜切れが生じたり、膜厚が肥厚して溶存気体の除去効果は十分でない欠点を有している。

一方、メタクリル樹脂板の製造法が従来の回分式のセルキャスト法から生産性の高い連続キャスト法への転換が進められるにつれて、より高い生産性を可能にするシロップの製造法が要請され、従来の回分式に変わって、例えば特開昭54-54188、特開昭54-54189、および特開昭55-147514などの連続法が提案されている。これらの方法においては従来のセルキャスト法に比べて、重合体含有率が高く、かつ、粘度が高いシロップが用いられる。また、連続キャスト法および/または連続シロップ製造法は少ない品

種を一定の品質で大量生産することを目的とするものであるから、シロップ製造工程と製板工程との間に介在するシロップ調整工程も、自ずとその目的に合致した方法が要請される。例えばシロップへ重合開始剤及び必要に応じて各種添加剤を連続的に混合する特開昭44-99184号公報の方法はこのような目的に沿うものである。

本発明者らは既存の脱気方法の欠点を克服し、上述の連続化の要請にも資する方法について鋭意検討した結果、未脱気シロップに、脱気済シロップを一定割合で循環混合し、規定の条件下に調節した後、規定の条件下でフラッシュ蒸発し、かつ、蒸発した揮発成分を凝縮還流することにより、重合体の付着閉塞やシロップの変質を起すことなく長時間安定して均質な脱泡シロップが得られることを見出し、更には未脱気シロップが単量体を連続塊状重合する連続シロップ製造工程より排出される熱シロップである場合には、脱気と冷

却とが同時に、かつ、効率的に実施できる簡便な連続調整方法であることを見出し本発明に到達した。

すなわち、本発明はシロップを後続する処理工程に適する様に調整するに当り未調整シロップと調整済みシロップを1:1~200の重量比で圧力1~20気圧のもとで液相状態を維持して連続的に混合して、温度1~70℃の混合シロップとなし、該混合シロップを圧力1~200 Torrの条件下で連続してフラッシュ蒸発させ、脱気、冷却、要すれば濃縮をして、温度0~50℃の調整済みシロップとなし、この調整済みのシロップの一部を上記の混合シロップに用い、残部を後続する処理工程に供することを特徴とするシロップの連続調整方法。

次に本発明について詳細に説明する。

本発明の方法による調整に適するシロップの種類としては特に制限はなく、重合体を溶剤および/または単量体に溶解してなる粘性

重合体溶液が一般に用いられるが、好ましくはメチルメタクリレートを主成分とする単量体100~80重量%とゴム状重合体0~20重量%からなる原料液を部分的に重合してなるメチルメタクリレート系シロップが挙げられ、特に好ましくはラジカル重合開始剤の存在下に連続塊状重合して得られる90~200℃の温度条件下にあるメチルメタクリレート系シロップが挙げられる。このとき、メチルメタクリレートを主成分とする単量体としてはメチルメタクリレートが単独で用いられるか、あるいはこれと共重合可能なメチルアクリレート、エチルアクリレートなどのアルキルアクリレート類、エチルメタクリレート、ラウリルメタクリレート、エチレングリコールジメタクリレートなどのアルキルメタクリレート類、アクリロニトリルなどの不飽和ニトリル類、アクリルアミドなどの不飽和アミド類、アクリル酸、メタクリル酸などの不飽和カルボン酸類、スチレン、α-メチルスチ

レン、P-メチルスチレンなどのビニル芳香族化合物、無水マレイン酸、N-アリールマレイミドなどで例示されるエチレン性不飽和単量体の全量に対して40重量%以下、好ましくは20重量%以下の範囲内において含有するメチルメタクリレート系単量体混合物が用いられる。また、ゴム状重合体としてはポリブタジエン、ポリイソプレン、ポリイソプレンなどの単独重合体、ブタジエン/スチレン、ブタジエン/アクリロニトリルなどのジエン系共重合体、エチレン/酢酸ビニル共重合体、エチレン/アルキルアクリレート共重合体、ゴム状ポリアルキルアクリレート、ポリウレタン、塩素化ポリエチレンおよびEPDMなどが原料液の全量に対して0~20重量%、好ましくは2~10重量%の範囲内で添加される。ラジカル重合開始剤としては特に制限はなく、例えばアゾビスイソブチロニトリルなどのアゾ化合物、ベンゾイルパーオキシド、ラウロイルパーオキシドなど

の過酸化物が原料液100重量部に対して通常0.001~1重量部、好ましくは0.01~0.5重量部用いられる。

シロップ中の重合体含有率、粘度および数平均重合度は本発明の調整方法における脱気および/または冷却効果あるいは重合体の付着閉塞やシロップの変質などと直接的相関を有するものではないので特に制限はないが、得られたシロップを後続する処理工程で使用する側の観点からシロップ中の重合体含有率は5~40重量%、好ましくは10~80重量%、25℃における粘度は0.5~500ポイズ、好ましくは1~100ポイズのものが本発明の調整方法に^適供する。

本発明の方法における調整は混合区域とフラッシュ蒸発区域から構成される。未調整シロップは先ず混合区域に連続的に供給され、同時に調整済みシロップも一定の割合で連続的に混合する。未調整シロップの温度には特に制限はなく、貯槽に一担貯蔵され必要に応

じて各種の添加剤が混合された冷シロップが用いられるが、好ましくは連続塊状重合工程から連続的に排出される90~200℃の温度条件下にある高温のシロップがそのまま用いられる。ここで用いる調整済みシロップの温度は0~50℃、好ましくは10~40℃程度であり、この温度は該シロップを後続する処理工程で使用する側の観点や後述するフラッシュ蒸発区域の操作条件からの制約も受けるが、この範囲内より高いときは混合区域や循環ラインなどに重合体が付着し徐々に成長すると共に不溶性の重合体に変化して閉塞に到る欠点がある。調整済みシロップの循環量は前記未調整シロップ量に対して1~200倍重量、好ましくは2~50倍重量である。調整済みシロップの量が少な過ぎるとフラッシュ蒸発時に十分な脱気が難しく、さらに、高温のシロップに対して十分な混合冷却効果を得られず前述の重合閉塞を生じる欠点がある。一方、この範囲より多いときは調整済み

シロップを再度調整する量が多くなるだけで無駄であり好しくない。混合区域は混入ないし溶存気体濃度および／または温度を実質的に均一にする機能を有していれば構造上特に制限はなく、攪拌による混合は必須ではないが、ここで重合開始剤、熱安定剤、紫外線吸収剤など後続する処理工程ないし最終製品の添加剤が添加されてもよく、これらをより短時間に均一に混合するため、あるいは該混合区域内での重合体の付着を防止するために攪拌操作が有るのが好ましい。攪拌操作の混合状態には特に制限はないが、完全混合が望ましく装置としては完全混合攪拌槽がこの目的に好適である。攪拌翼の形状には特に制限はなく例えばダブルヘリカルリボン翼、MIG型攪拌翼などが使用できる。攪拌翼は好ましくは未調整シロップ入口の閉口部を拭うよう配置され、混合区域に流入した未調整シロップは直ちに調整済みシロップ中に混合溶解される。攪拌翼の回転数は特に制限はないが通

常50～1,000 rpmに選ばれる。該混合区域の平均滞留時間は混入ないし溶存気体濃度および／または温度を実質的に均一にするに十分な時間があればよく通常1分以下の短時間でよい。

混合区域で得られる混合シロップの温度は調整済みシロップの温度より1～20℃、好ましくは2～15℃高い温度に調節する。従って混合シロップの温度は通常1～70℃、好ましくは12～55℃の範囲内にある。該温度差が上述の範囲より小のときはフラッシュ蒸発区域における揮発量が過小となり、逆にこの範囲より大のときは揮発量が過大となり後述する理由で共に好ましくない。該温度差条件を達成するためには、調整済みシロップの温度と混合シロップへの混合比によって調節されるが、要すれば混合区域で外部から加熱されてもよく、未調整シロップが予熱されて該混合区域に供給されてもよい。このような観点から、ラジカル重合開始剤の存在下

に連続塊状重合して得られる90～200℃の温度条件下にあるメチルメタクリレート系シロップは、そのまま未調整シロップとして該混合区域に連続的に供給することができ極めて好適である。混合シロップの蒸気圧は大気圧よりも低い、該シロップがフラッシュ蒸発区域において効率的にフラッシュ蒸発されるよう該区域へ入る直前までの間、該シロップが液相状態を保持するに十分な圧力を加える必要がありこの圧力は通常1～20気圧、好ましくは4～10気圧である。

フラッシュ蒸発は圧力1～200 Torr、好しくは5～100 Torrの圧力条件下に維持されたフラッシュ蒸発区域で前述の1～70℃の温度1～20気圧の圧力下の混合シロップを放出することによって行われる。

ここでは瞬間的に混合シロップから揮発成分の一部が蒸発し、これによって混合シロップに混入および溶存の気体の除去、シロップの冷却、シロップの濃縮を行う。

混合シロップ量に対してフラッシュ蒸発する揮発成分の割合を揮発率とすると、この揮発率は通常0.5～20重量%好しくは1～10重量%が適している。

揮発率が低過ぎるとシロップに混入、溶存の気体の除去、シロップの冷却、シロップの濃縮が十分に行われず、又、揮発率が高過ぎると、シロップが必要以上に濃縮され、シロップの粘度が飛躍的に増大し、正常な流動状態を阻害して好しくなく、上記に示す揮発率が適当である。~~供給される~~揮発率の調整は、混合シロップの温度およびフラッシュ蒸発区域の圧力条件によって行われる。混合シロップの温度が高い程、フラッシュ蒸発区域の圧力が低い程揮発率は高くなる。

シロップの冷却の度合は揮発率に依存する。

揮発成分は冷却凝縮し、この凝縮液の1部分又は大部分をシロップへ還流させる。

この還流量を調節することによってもシロップの濃縮度合を調整できる。すなわち希薄

な濃度のシロップを濃縮する場合には揮発率を高目に取り還流量を少くすればよい。

なお、過度に濃縮されたシロップは、凝縮した揮発成分を還流して戻しても容易に混ざり合わないのので先に示した揮発率の上限を越えないことが望ましい。

本発明に通したフラッシュ蒸発区域の主たる装置の構成要件として具体的には塔状容器、還流冷却器およびシロップ注入ノズルが挙げられる。還流冷却器は塔状容器の上部に設置され、注入ノズルは、塔状容器内上部に開口している。塔状容器内で蒸発した揮発成分は該還流冷却器で冷却凝縮されて塔頂部に還流され、注入ノズルおよび／または塔壁面が逆流される横還流路を設置する。これにより注入ノズル先端から放出され、揮発成分液体で濡潤したノズル背面や塔壁面に到達する飛沫や発泡は絶えず流下する還流液で容易に洗浄され、あるいは再溶解されて除去されるから、付着乾燥してスキンを形成して閉塞の原因と

なったり、スキンが落下して製品中の異物となることが防止される。注入ノズル先端から放出された混合シロップは爆発的に膨張し、通常は瞬間的に破泡あるいは溶存気体の除去が行われるから、必ずしも薄層を形成して流下する必要はないが、直接塔底まで落下するとその衝撃により新たな気泡を生成する不都合が生じる恐れがあるので、これを防止し、更には再溶解を完全にする上からも、塔内壁面に直接吹付けるか、または挿入物を設けてこれに衝突させてそれらの表面上を流下させるのが好ましい。このような挿入物としては例えば平板、または中央より周辺に向かって下方に傾斜を有する板が適し、これらは塔状容器内上部の注入ノズルより下方に設置され、放出されたシロップは該板上で、好ましくは薄層として流動させられ、塔壁面を被覆して流下する間に還流液の溶解が完結させられて調整済みシロップとして塔状容器底部の液留に合流される。この塔状容器底部における滞留

置には特に制限はなく、後続する処理工程での使用量とのバランスを調節するバッファータンクの役目を持たせてもよい。

本発明の方法においては、未調整シロップが通常この種のシロップが使用される粘度範囲である0.5～500ポイズの内高粘度側の場合においても、混入溶存気体の除去は完全であり、蒸発塔壁面で膜切れが生じても脱気効率が低下したり、スキンを形成する欠点がない。更に、未調整シロップが高温の場合においても、重合体の付着閉塞やシロップの変質を起すことなく冷却することができ、かつ、上記の脱気についてもかえって好都合であることが見い出された。

すなわち、本発明の方法によれば、シロップを後続する処理工程に通すよう調整するに当り、重合体の付着閉塞やスキン形成などによるシロップの変質を起すことなく長時間安定して脱気および／または冷却して均質な調整シロップが得られる簡便で効率的な連続

調整方法が提供される。

本発明の方法により調整されたシロップは通常重合開始剤を添加溶解して重合性液状組成物となし、セルキャスト法、連続キャスト法による樹脂板の製造や、ガラス繊維強化樹脂板の製造に供されるが、好ましくは連続キャスト法あるいは連続式のガラス繊維強化樹脂板の製造に供され、特に少ない品種を一定の品質で大量生産する場合に重合開始剤などの添加剤を連続混合する方法と併用して効果的である。最も好ましい適用例は連続シロップ製造工程と連続キャスト製板工程との間に介在するシロップ調整工程であるが、脱気が必要としない用途に供してもよく、例えばゴム変性シロップに重合開始剤を添加溶解して重合性液状組成物となし、該組成物を懸濁安定剤の存在下に水性媒体中に攪拌下に分散させ加熱して重合固化せしめて耐衝撃性の成形材料を製造する懸濁重合法にも供される。

つぎに本発明を実施例によって具体的に説

明するが、本発明はこれらによって限定されるものではない。なお、実施例中の％は重量％であり、部は重量部である。また実施例中におけるシロップ中の溶存酸素濃度は東芝ベックマン社製溶存酸素計 FIELDLAB Model 1008 を用いて測定した。

実施例 1

前段にダブルヘリカルリボン管を設置した攪拌槽型反応器、後段に管型反応器を配列してなる二段式連続反応装置の出口側にダブルヘリカルリボン管を設置した攪拌槽型の混合冷却器を直結し、該混合冷却器と、上部に還流冷却器を設置したフラッシュ蒸発塔上部との間を塔内に開口を有する注入ノズルとその上流側に背圧弁を設置した管路で連結し、かつ、該蒸発塔底部と前記混合冷却器との間をギヤポンプを介して循環路で連結してなる連続式装置を使用した。槽型反応器の容積は 0.2 ℓ で、攪拌速度は 800 rpm であり、管型反応器は内径 18

mm、長さ 80 cm で、外部に熱媒を循環するフルジャケットの二重管型のものを用い、混合冷却器の胴部に開口させた。混合冷却器の容積は 0.2 ℓ で、攪拌速度は 500 rpm であった。また、還流冷却器の伝熱面積は 0.2 m² であり、フラッシュ蒸発塔の塔径は上部が 210 mm、下部が 160 mm で、両部分の境界付近に径 180 mm の平板が設置され、該平板の中央上方約 100 mm に出口径 25 mm の注入ノズルを開口させた。メチルメタクリレート単量体 100 部とアゾビスイソブチロニトリル 0.047 部とを槽型反応器に連続的に供給し、反応温度 160℃、圧力 6 気圧、平均滞留時間 14.7 秒で重合を行ない、次いでジャケットが 220℃ の熱媒油で加熱された管型反応器を通過させて残留開始剤を実質的に消滅させられた 175℃ の熱シロップは 1.16 kg/時の速度で混合冷却器に連続的に供給され、一方、予めフラッシュ蒸発塔状容器で除熱さ

れた 30℃ の調整済みシロップが 1.60 kg/時の速度で供給されて、両者は該混合冷却器で攪拌混合されて 40℃ まで急冷された。調整済みシロップの熱シロップに対する混合比は重量で約 1.4 倍であり、混合冷却器内の圧力は背圧弁により 6 気圧に維持した。次に混合シロップは内部が 50 Torr の圧力条件下にあるフラッシュ蒸発塔内に注入ノズルを通じて連続的に放出して脱気と同時に冷却を行ない、蒸発した揮発成分は還流冷却器で凝縮還流して注入ノズル、挿入平板および塔内壁面が濡流された。フラッシュ蒸発時の揮発成分の揮発率は混合シロップ量に対して約 4％の低値であり、還流液は塔状容器内流下中に容易にシロップに再溶解され均一な調整シロップが得られた。該調整シロップは塔底よりギヤポンプで抜き出され、一部が後続工程での使用に供され残部は前記混合冷却器に供給された。調整済みシロップの重合転化率は 25.4

％、25℃ における粘度は 18.5 ポイズ、シロップ中の重合体の数平均重合度は 740、溶存酸素濃度は 0 ppm であり、着色やスキンの異物も全く認められなかった。上記のシロップ製造および調整条件で 700 時間連続運転を行なったが、この間重合転化率、粘度などを実質的に一定に維持することができた。また、連続運転を停止した後、反応器、混合冷却器およびフラッシュ蒸発塔を開放点検したところ、いずれの器内にも重合体の付着は全く認められなかった。

この調整済みシロップに重合開始剤としてアゾビスジメチルバレロニトリルを等量のジブチルフタレートに分散させたペースト状物 0.1％を連続的に溶解して重合性液状組成物となし、ベルト間隙を 8 mm に設定した公知の連続重合装置に注入して、85℃ で 24 分間、次いで 120℃ で 8 分間加熱して重合を完結させて樹脂板を製造した。

この製品は無色透明で気泡は全く観察されず良好な外観を有していた。

比較例 1

調整済みシロップの供給を停止し、その結果熱シロップが直接フラッシュ蒸発に供されたほかは実施例 1 と同一装置および操作条件で運転した。揮発成分の揮発率が 50 % 以上となり、揮発成分分離後のシロップの粘度も 1,000 ポイズ以上となるため、フラッシュ蒸発が瞬間的に完結せず発泡が継続し、またシロップが自重により流下し難いため塔頂部に滞留して運転を継続することができなかった。

実施例 2

実施例 1 の装置を使用した。ポリブタジエンゴム (旭化成工業製ジェン[®] NF-85A) 5%、メチルメタクリレート 79%、およびスチレン 16% からなる原料液 90 部と、ベンゾイルパーオキサイド 0.1 部をメチルメタクリレート 10 部に溶解してなる開始

合性液状組成物となし、水 150 部に懸濁安定剤として部分けん化ポリビニルアルコール (日本合成化学製ゴーセノール[®] GM-14) 0.1 部を溶解してなる水性媒体と共に攪拌機付き槽型反応器に仕込み、攪拌して分散させた後、窒素雰囲気下で内温 90℃ になるよう加熱して 2 時間攪拌重合させ、更に内温 110℃ で 80 分間熱処理して重合を完結させてビーズ状重合体を得た。この重合体を 270℃ で射出成形して得た厚さ 3 mm の成形品の ASTM D-672 に準拠して測定した全光線透過率は 92% で、拡散率は 1.8% であり、ASTM D-648 に準拠して測定した熱変形温度は 102℃、ASTM D-256 に準拠して測定したアイゾット衝撃値 (ノッチ付) は 6.5 kg-cm/cm であって極めて高品質であった。

比較例 2

実施例 1 の二段式連続反応装置の出口側に、蛇管式冷却器を配列してなる連続装置

特開昭 59-213711(8)

剤溶液とを槽型反応器の供給液とし、該反応器における平均滞留時間を 160 秒としたほかは実施例 1 と同一条件で重合を行ない、次いで、管型反応器から混合冷却器への供給速度が 10.7 kg/時となるのに対応して循環供給速度を 150 kg/時としたほかは実施例 1 と同一条件でフラッシュ蒸発を行なって 80℃ の調整済みシロップを得た。シロップ中における単量体の重合転化率は 26.5%、25℃ における粘度は 24.1 ポイズ、分散ゴム粒子の平均粒径は 0.5 μm であった。上記の条件で 850 時間連続運転を行なったが、この間重合転化率、粘度およびゴム粒子径は実質的に一定であった。また、連続運転を停止した後、装置を開放点検したところ、いずれの箇所にも重合体の付着は全く認められなかった。この調整済みシロップ 100 部にメチルアクリレート 8 部、ラウロイルパーオキサイド 0.8 部、ラウリルメルカプタン 0.8 部を溶解して重

を使用した。蛇管の内径は 18 mm、長さは 8 m で、水冷用ジャケットを備え、出口側は背圧弁を介して受器に接続されていた。実施例 2 と同一の反応条件で重合を行ない、次いでジャケットが 20℃ の冷水で冷却され内部が 6 気圧に維持された蛇管式冷却器を通過させて 50℃ の冷シロップとして系外に取り出した。シロップ中における単量体の重合転化率は 27.8%、25℃ における粘度は 34.8 ポイズ、分散ゴム粒子の平均粒径は 0.8 μm であり、冷却過程における重合反応と進行とゴム粒子の凝縮による肥大化が観測された。連続運転開始後 15 時間目頃よりシロップの出口温度が上昇しはじめると共に、系内の圧力損失の増大が観測されたので 20 時間で運転を停止し、反応器および冷却器を開放点検したところ、冷却器の入口側約 30 cm にわたる重合体の閉塞が認められた。閉塞物はクロロホルムに大部分不溶な高分子量のものであった。

実施例 3

実施例 1 の二段式連続反応装置の代りにシロップ融合槽からの供給配管を混合器に接続してなる装置を使用した。メチルメタクリレート単量体 77.5 部にメタクリル樹脂(住友化学工業製 スミベックス[®]-B MH) 20 部とトリメチロールプロパントリアクリレート 2.5 部とを溶解してなる温度が 80℃であり、25℃における粘度が 1.9 ポイズであるシロップは 9 Kg/時の速度で混合器に連続的に供給され、一方、予めフラッシュ蒸発された調整済みシロップが 40 Kg/時の速度で供給され、更に後続工程の重合開始剤であるイソプロピルキシルパーオキシネオデカノエート 0.26 部をメチルメタクリレート単量体 10 部に溶解してなる開始剤溶液が 1 Kg/時の速度で連続的に供給されて、これらは該混合器で攪拌混合され 15℃、5 気圧に調節された。混合器におけるシロップの循環比は重量で

蒸発塔において蒸発凝縮される揮発成分量の約 80%に相当した。濃縮冷却されて塔底より排出される調整済みシロップの重合体含有率は 30.7%、25℃における粘度は 68.6 ポイズであった。また塔壁面でのスキン形成は認められなかった。

4 倍であった。次に混合シロップは内部が 20 Torr の圧力条件下にあるほかは実施例 1 と同一条件下にあるフラッシュ蒸発塔を通過させて調整済みシロップを得た。このシロップの温度は 12℃であり、溶存酸素濃度は 0 ppm であった。このシロップをガラス繊維(日本硝子繊維社製 CR-218-LA-7S)が最終樹脂板に 25% 含まれるように均一に充填した平型用重合型内に注入して該ガラス繊維に含浸させ、次いでこの重合型を 85℃の加熱浴に浸漬して重合硬化させた。このときの重合硬化時間は 8 分と非常に短時間であった。得られた約 0.7 mm の厚みの樹脂板は短時間の重合にも拘らず重合発泡は見られなかった。

実施例 4

還流液の一部が系外に排出されるよう変更したほかは実施例 1 と同一装置を使用し、同一条件で運転した。系外に排出される還流液の量は 2.0 Kg/時であり、フラッシュ